

Docket No.: 43888-105

**PATENT**

JC971 U.S. PTO  
09/845265  
05/01/01

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of

Kohei SUZUKI, et al.

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: May 01, 2001

Examiner:

For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NEGATIVE  
ELECTRODE FOR THE SAME

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2000-267626, filed September 4, 2000  
and

Japanese Patent Application No. 2000-267627, filed September 4, 2000

cited in the Declaration of the present application. Certified copies are submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:klm  
**Date: May 1, 2001**  
Facsimile: (202) 756-8087

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

*McDermott, Will & Emery*

43888-105  
APR MAY 1, 2001  
SUZUKI et al.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JC971 U.S. PTO  
09/845265  
05/01/01

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 9月 4日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-267626

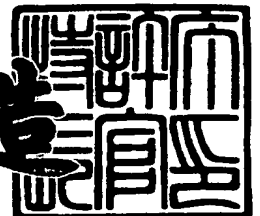
出 願 人  
Applicant (s):

松下電器産業株式会社

2000年11月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3092089

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205020033

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/62

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 黒田 明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 鈴木 剛平

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 久保田 和典

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 川村 基

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 福永 政雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 大畠 積

【特許出願人】

【識別番号】 000005821  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9905716

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム含有遷移金属酸化物からなる正極、炭素材料からなる負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータおよび非水溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を溶解した非水電解質を具備する非水電解質電池であって、前記負極が、前記炭素材料 100 重量部あたり 0.6～1.7 重量部の粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび 0.7～1.2 重量部の増粘剤を両者の合計量が 1.3～2.4 重量部になるように含有し、前記非水電解質における  $\text{LiPF}_6$  の濃度が、0.6～1.05 モル／リットルであることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムが、アクリロニトリル単位、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるコアシェル型粒子を含む請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 前記共重合体の FT-IR 測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動に基づく吸収強度の 0.1～2 倍である請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムの平均粒径が、0.05～0.4  $\mu\text{m}$  である請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 前記増粘剤が、カルボキシメチルセルロースである請求項 1～4 のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 非水電解質における  $\text{LiPF}_6$  の濃度が、0.7～0.9 モル／リットルである請求項 1～5 のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 前記正極が、前記リチウム含有遷移金属酸化物 100 重量部あたり 0.4～2 重量部の粒子状変性アクリルゴムを含み、前記粒子状変性アクリルゴムは、2-エチルヘキシルアクリレート単位、アクリル酸単位およびアクリロニトリル単位を含む共重合体からなる請求項 1～6 のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 前記粒子状変性アクリルゴムの FT-IR 測定で得られる吸収スペクトルにおいて、2-エチルヘキシルアクリレート単位およびアクリル酸単位の C=O 伸縮振動に基づく吸収強度が、アクリロニトリル単位の C≡N 伸縮振動に基づく吸収強度の 3～50 倍である請求項 7 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、特定の結着剤を含む負極および塩濃度の低い非水電解質を用いた高率放電特性および低温特性に優れ、安全性の高い非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯用電子機器の電源として利用されている非水電解質電池は、正極にリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極にリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用いているため、高出力で高エネルギー密度である。ここで、これらの電池が有する電極は、活物質同士を結合するための結着剤を含んでおり、負極には、結着剤としてポリビニリデンジフルオライド (PVDF) やスチレンブタジエンゴム (SBR) などが用いられている。

【0003】

しかし、負極に十分な強度を付与するには、多量の結着剤を活物質に混合する必要がある。そのため活物質である炭素材料の表面が結着剤で被覆されてしまい、充放電反応に寄与する活物質表面が減少する。これを補うためには、非水電解質の塩濃度を高くする必要があるが、塩濃度が高くなると、電池の高率放電特性や低温特性が低下し、また、電池温度が上昇し易くなるという不都合がある。

【0004】

また、電池の高率放電特性等は、非水電解質と電極との親和性にも大きく影響される。非水電解質と電極との親和性が高すぎると、電池内部における非水電解質の分布が不均一になり、高率放電特性が損なわれる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高率放電特性や低温特性に優れ、かつ、安全性の高い非水電解質電池を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウム含有遷移金属酸化物からなる正極、炭素材料からなる負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータおよび非水溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を溶解した非水電解質を具備する非水電解質電池であって、前記負極が、前記炭素材料 100 重量部あたり 0.6～1.7 重量部の粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび 0.7～1.2 重量部の増粘剤を両者の合計量が 1.3～2.4 重量部になるように含有し、前記非水電解質における  $\text{LiPF}_6$  の濃度が、0.6～1.05 モル／リットルであることを特徴とする非水電解質電池に関する。

【0007】

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、アクリロニトリル単位、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるコアシェル型粒子を含んでいることが好ましい。

前記共重合体の FT-IR 測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づく吸収強度は、ブタジエン単位の  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動に基づく吸収強度の 0.1～2 倍であることが好ましい。ここで、吸収強度とは、スペクトルのベースラインからみた吸収ピークの高さをいう。

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムの平均粒径の好適範囲は、0.05～0.4  $\mu\text{m}$  である。

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロースであることが好ましい。

非水電解質における  $\text{LiPF}_6$  の濃度は、0.7～0.9 モル／リットルがさらに好適である。

【0008】

前記正極は、前記リチウム含有遷移金属酸化物 100 重量部あたり 0.4～2 重量部の粒子状変性アクリルゴムを含み、前記粒子状変性アクリルゴムは、2-エチルヘキシルアクリレート単位、アクリル酸単位およびアクリロニトリル単位

を含む共重合体からなることが好ましい。

前記粒子状変性アクリルゴムの F T - I R 測定で得られる吸収スペクトルにおいて、2-エチルヘキシルアクリレート単位およびアクリル酸単位の C=O 伸縮振動に基づく吸収強度は、アクリロニトリル単位の C≡N 伸縮振動に基づく吸収強度の 3～50 倍であることが好ましい。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、特定の結着剤および増粘剤を特定の比率で含む負極と塩濃度の低い非水電解質とを用いることにより、また、特定の結着剤を特定の比率で含む正極を前記負極および前記非水電解質とともに用いることにより、非水電解質電池の高率放電特性、低温特性、安全性等を向上させた点に特徴を有する。

#### 【0010】

負極は、例えば負極合剤と芯材（集電体）とからなっている。負極合剤は、負極活物質、粒子状変性スチレンブタジエンゴム、増粘剤などを所定の割合で配合して調製される。負極は、例えば負極合剤を銅箔などの金属箔やパンチングメタルなどの芯材の表面に塗着または充填し、圧延し、切断すれば得られる。電池の小型軽量化の観点から、芯材の厚さは一般に 8～20  $\mu\text{m}$  程度であり、負極の厚さは一般に 80～200  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0011】

負極活物質である炭素材料としては、黒鉛などの炭素粉末を用いる。なかでも鱗片状黒鉛、球状人造黒鉛などが好ましく用いられる。炭素粉末の平均粒径は、例えば 20～30  $\mu\text{m}$  である。また、炭素粉末の比表面積は、例えば 4～5  $\text{m}^2/\text{g}$  である。

#### 【0012】

粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、コアシェル型粒子を含んでいることが好ましい。コアシェル型粒子のコア部分はゴム弾性を有する。コア部分は、例えばアクリロニトリル単位、スチレン単位、ブタジエン単位、アクリレート単位などを含む共重合体を適当な架橋剤で十分に架橋させたものである。また、シェル部分は、粘性の高い重合体からなり、例えばアクリレート単位、スチレン単位な



どを含む共重合体からなる。

【 0 0 1 3 】

コアシェル型粒子は、例えば架橋剤を含むコア部分の原料モノマー混合物を重合させてラテックスを製造した後、ラテックス粒子にシェル部分の原料モノマー混合物をグラフト重合させる二段階の工程によって製造できる。このときコア部分の原料モノマーにアクリロニトリルを含有させると、弾性率の高いコア部分を得ることができる。

【 0 0 1 4 】

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、そのFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収強度の0.1～2倍となる程度にアクリロニトリル単位とブタジエン単位を含んでいることが好ましい。アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収強度の0.1倍未満になると、粒子状変性スチレンブタジエンゴムを含ませても十分な強度の負極が得られなくなったり、活物質の表面が粒子状変性スチレンブタジエンゴムで覆われすぎたりする。一方、アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収強度の2倍をこえると、結着剤のゴム弾性が低下し、芯材から合剤が剥離しやすくなる。

【 0 0 1 5 】

粒子状変性スチレンブタジエンゴムの平均粒径は、少量の使用で十分な強度の負極を得ることができることなどから、0.05～0.4  $\mu m$ であることが好ましい。平均粒径が小さすぎると、活物質の表面の大部分が粒子状変性スチレンブタジエンゴムで被覆されてしまい、大きすぎると、活物質粒子間の距離が大きくなって負極内部の導電性が低下する。

【 0 0 1 6 】

負極合剤における粒子状変性スチレンブタジエンゴムの配合量は、負極活物質である炭素材料100重量部に対して、0.6～1.7重量部が適量である。粒子状変性スチレンブタジエンゴムの量が少なすぎると、十分な強度の負極が得ら

れず、芯材から合剤が剥がれたりすることがあり、多すぎると、活物質の反応表面積が小さくなって高率放電特性がわるくなる。

なお、従来のPVD Fの場合、負極合剤における好適配合量は、負極活物質100重量部に対して、5～10重量部であり、SBRの場合でも2～5重量部である。従って、本発明に係る負極合剤は、結着剤の含有量が従来に比べて著しく低減されている。

#### 【0017】

負極合剤に用いる増粘剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース系増粘剤、エチレンとビニルアルコールとの共重合体などが用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちではCMCがよく用いられる。

#### 【0018】

負極合剤における増粘剤の配合量は、負極活物質である炭素材料100重量部に対して、0.7～1.2重量部が適量である。増粘剤の配合量が少なすぎると、ペースト状の負極合剤が得られず、芯材から合剤が剥がれやすくなり、多すぎると、活物質が増粘剤で覆われてしまい、その反応表面積が小さくなる。

#### 【0019】

ただし、粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび増粘剤の合計量は、負極活物質である炭素材料100重量部に対して、1.3～2.4重量部である必要がある。前記合計量が1.3重量部未満になると、活物質粒子同士を十分に結着させることができず、負極の強度が不十分となり、多すぎると、活物質が結着剤や増粘剤で覆われてしまい、その反応表面積が小さくなる。

#### 【0020】

正極は、例えば正極合剤と芯材(集電体)とからなっている。正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤などを所定の割合で配合して調製される。正極は、例えば正極合剤をアルミニウム箔などの金属箔やパンチングメタルなどの芯材の表面に塗着または充填し、圧延し、切断すれば得られる。電池の小型軽量化の観点から、芯材の厚さは一般に8～20 $\mu$ m程度であり、正極の厚さは一般に80～200 $\mu$ mである。

## 【 0 0 2 1 】

正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物としては、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが用いられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 0 2 2 】

正極合剤に用いる導電剤としては、例えば鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、気相成長黒鉛などの人造黒鉛、アセチレンブラックなどのカーボンプラック類などが用いられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 0 2 3 】

正極合剤に用いる結着剤としては、粒子状変性アクリルゴム、P V D F 等を用いることができるが、粒子状変性アクリルゴムを用いることが好ましい。粒子状変性アクリルゴムは、水や有機溶媒を分散媒とする分散液として入手できるが、有機溶媒を分散媒とする分散液の方が好ましい。また、粒子状変性アクリルゴムは、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$  の平均粒径を有するものが、結着力、活物質密度および空隙率のバランスのよい正極を得ることができる点で好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

正極合剤における粒子状変性アクリルゴムの配合量は、正極活物質 1 0 0 重量部に対して  $0.4 \sim 2$  重量部が好適である。粒子状変性アクリルゴムの配合量が少なすぎると、十分な強度の正極が得られず、芯材から合剤が剥がれたりすることがあり、多すぎると、正極の空隙率が小さくなって活物質の反応表面積が小さくなり、高率放電特性がわるくなる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の非水電解質電池において、正極合剤の結着剤として粒子状変性アクリルゴムを用いると、負極と非水電解質との親和性、および正極と非水電解質との親和性が両者ともに好適となり、そのバランスも優れたものとなるため、電池内部における非水電解質の分布が均一になり、低温特性や高率放電特性に特に優れた電池が得られる。

## 【 0 0 2 6 】

電極と非水電解質との親和性は、電極の表面と非水電解質（非水電解液）との接触角によって評価することができる。接触角の値は、非水電解質の種類、活物質密度等によって変化するが、 $10 \sim 30^\circ$  が好適範囲である。接触角が低すぎると、電極が非水電解質を吸収し過ぎて電池の高率放電特性が不十分となり、接触角が大きすぎると、電極が非水電解質をほとんど吸収しないため、やはり電池の高率放電特性が低下する。

## 【0027】

前記粒子状変性アクリルゴムは、2-エチルヘキシルアクリレート単位、アクリル酸単位およびアクリロニトリル単位を含む共重合体からなることが好ましい。また、そのFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、2-エチルヘキシルアクリレート単位およびアクリル酸単位の $C=O$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度の $3 \sim 50$ 倍であることが好ましい。前記 $C=O$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、前記 $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度の3倍未満になると、粒子状変性アクリルゴムの結着力が低下し、 $50$ 倍を超えると、粒子状変性アクリルゴムのゴム弾性が不十分となり、正極合剤の強度が弱くなる。

## 【0028】

FT-IR測定において、粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび粒子状変性アクリルゴムの吸収スペクトルは、例えば粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび粒子状変性アクリルゴムをそれぞれKBr板上に塗布したものをを用いて測定すればよい。ここで、一般にブタジエン単位の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収は、 $880 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られ、2-エチルヘキシルアクリレート単位およびアクリル酸単位の $C=O$ 伸縮振動に基づく吸収は、 $1700 \sim 1760 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られ、アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収は、 $2200 \sim 2280 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる。

## 【0029】

正極および負極を、両者の間にセパレータを介在させて積層すれば極板群が得られる。極板群は、さらに巻回してもよい。セパレータとしては、ポリエチレン製微多孔膜などが用いられ、厚さは一般に $10 \sim 40 \mu\text{m}$ である。角形電池を得

る場合、捲回された極板群は、断面が略楕円形になるように一方向から圧縮される。

#### 【0030】

本発明の非水電解質電池の一例である角形電池を極板群の捲回方向に対して平行な面で切断した横断面図を図1に示す。図中、1は角形の電池ケースを示し、その内部に極板群が充填されている。極板群は、シート状の正極板2およびシート状の負極板3を、両者の間にセパレータ4を介在させて積層し、捲回し、さらに一定の偏平率に圧縮したものである。

#### 【0031】

非水電解質に用いる非水溶媒としては、従来からリチウムイオン二次電池などで用いられている非水溶媒を特に制限なく用いることができる。このようなものとして、例えばエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0032】

非水電解質における $\text{LiPF}_6$ の濃度は、0.6～1.05モル／リットルである。 $\text{LiPF}_6$ の濃度が0.6モル／リットル未満になると、電池の機能が損なわれ、1.05モル／リットルをこえると、電池の安全性が損なわれる。高率放電特性や低温特性に優れ、かつ、特に安全性の高い非水電解質電池を得るには、 $\text{LiPF}_6$ の濃度が0.7～0.9モル／リットルであることが好ましい。

#### 【0033】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0034】

##### 《実施例1～9および比較例1～10》

電池A～Sを以下に示すように作製し、その特性を評価した。

#### 【0035】

負極の作製

所定の結着剤を用い、電池 A ～ S に用いる所定の組成の負極合剤を調製した。負極活物質としては、鱗片状黒鉛を、増粘剤としてはカルボキシメチルセルロース（CMC）を、結着剤としては表 1 に示すものを用いた。また、負極合剤における活物質 1 0 0 重量部に対する結着剤および増粘剤の配合量と、両者の合計を重量部で表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表1】

| 実施例<br>番号 | 電池 | 結着剤    | 結着剤<br>配合量<br>(重量部) | 増粘剤<br>配合量<br>(重量部) | 合計量<br>(重量部) | 電解質の<br>塩濃度<br>(M) | 低温特性<br>(mAh) | 高率放電<br>特性<br>(%) | 容量維持率<br>(%) | 過充電試験 |
|-----------|----|--------|---------------------|---------------------|--------------|--------------------|---------------|-------------------|--------------|-------|
| 比較例1      | A  | BM400B | 1.2                 | 1.2                 | 2.4          | 1.1                | 297           | 95                | 94           | ×     |
| 1         | B  | BM400B | 1.2                 | 1.2                 | 2.4          | 1.05               | 297           | 95                | 93           | ○     |
| 2         | C  | BM400B | 1                   | 1                   | 2            | 0.9                | 298           | 95                | 93           | ○     |
| 比較例2      | D  | MPE    | 1                   | 1                   | 2            | 0.9                | 208           | 91                | 85           | ×     |
| 比較例3      | E  | SBR    | 1                   | 1                   | 2            | 0.9                | 285           | 94                | 92           | ×     |
| 比較例4      | F  | PVDF   | 4                   | 0                   | 4            | 0.9                | 216           | 92                | 87           | ×     |
| 3         | G  | BM400B | 1                   | 1                   | 2            | 0.7                | 272           | 86                | 87           | ○     |
| 比較例5      | H  | BM400B | 0.5                 | 1.2                 | 1.7          | 0.6                | -             | -                 | -            | -     |
| 4         | I  | BM400B | 0.6                 | 0.7                 | 1.3          | 0.6                | 249           | 75                | 82           | ○     |
| 5         | J  | BM400B | 0.6                 | 1.2                 | 1.8          | 0.6                | 242           | 73                | 80           | ○     |
| 比較例6      | K  | BM400B | 0.6                 | 1.3                 | 1.9          | 0.6                | 146           | 53                | 53           | ×     |
| 6         | L  | BM400B | 1                   | 1                   | 2            | 0.6                | 235           | 72                | 79           | ○     |
| 7         | M  | BM400B | 1.2                 | 1.2                 | 2.4          | 0.6                | 227           | 71                | 76           | ○     |
| 8         | N  | BM400B | 1.4                 | 1                   | 2.4          | 0.6                | 200           | 67                | 72           | ○     |
| 比較例7      | O  | BM400B | 1.4                 | 1.2                 | 2.6          | 0.6                | 120           | 47                | 45           | ×     |
| 9         | P  | BM400B | 1.7                 | 0.7                 | 2.4          | 0.6                | 214           | 70                | 74           | ○     |
| 比較例8      | Q  | BM400B | 1.7                 | 0.6                 | 2.3          | 0.6                | -             | -                 | -            | -     |
| 比較例9      | R  | BM400B | 1.8                 | 0.7                 | 2.5          | 0.6                | 164           | 60                | 62           | ×     |
| 比較例10     | S  | BM400B | 0.6                 | 0.7                 | 1.3          | 0.55               | 148           | 49                | 63           | ○     |
| 10        | T  | BM400B | 1                   | 1                   | 2            | 0.9                | 320           | 97                | 95           | ○     |

【0037】

表 1 に示す結着剤について以下に説明する。

BM4 0 0 B : 日本ゼオン (株) 製の粒子状変性スチレンブタジエンゴム。平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ 。その FT-IR 測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づく吸収強度は、ブタジエン単位の  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動に基づく吸収強度の 0.5 倍である。

#### 【 0 0 3 8 】

その吸収スペクトルを図 2 に示す。測定条件は、サンプルスキャン回数 32、バックグラウンドスキャン回数 32、分解能 4 0 0 0、サンプルゲイン 1.0 であり、測定装置は、顕微 FT-IR (Continuum (ニコレー社製)、光源: AVATAR-360) を用いた。

#### 【 0 0 3 9 】

測定用の試料は、結着剤を N-メチルピロリドンに溶かしたものを KBr 板上に塗布し、乾燥したものをを用いた。図 2 中、 $2237 \text{ cm}^{-1}$  付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリル単位の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づくものであり、 $911 \text{ cm}^{-1}$  付近に見られる吸収ピークがブタジエン単位の  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動に基づくものである。

#### 【 0 0 4 0 】

MPE : 変性ポリエチレン樹脂。

SBR : スチレンブタジエンゴム。

PVDF : ポリビニリデンジフルオライド。

#### 【 0 0 4 1 】

比較のために SBR の FT-IR 測定で得られる透過スペクトルを図 3 に示す。測定条件、測定装置等は図 2 の場合と同様である。図 3 中には、 $2237 \text{ cm}^{-1}$  付近にアクリロニトリル単位の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づく吸収ピークが見られない。

#### 【 0 0 4 2 】

得られた活物質、結着剤および増粘剤からなる負極合剤を、厚さ  $15 \mu\text{m}$  の銅箔の芯材の両面に塗布し、厚さ  $140 \mu\text{m}$  に圧延し、所定の長さに切断し、負極を得た。負極には芯材と同材質の負極リードを接続した。



## 【 0 0 4 3 】

## 正極の作製

100重量部の $\text{LiCoO}_2$ に対し、結着剤としてPVDFを4重量部および導電剤としてアセチレンブラック3重量部を配合し、正極合剤を得た。次いで、得られた正極合剤を、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の芯材の両面に塗布し、所定の厚さに圧延し、所定の長さに切断し、正極を得た。正極には芯材と同材質の正極リードを接続した。

## 【 0 0 4 4 】

## 電池の作製

得られた正極および負極は、両者の間にセパレータを介在させて積層し、捲回して極板群を得た。セパレータとしては、厚さ $27\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜を用いた。捲回された極板群は、断面が略楕円形になるように一方向から圧縮した。

## 【 0 0 4 5 】

非水溶媒である等体積のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物に、表1に示す塩濃度（M：モル／リットル）になるように、 $\text{LiPF}_6$ を溶解した非水電解質を調製した。

## 【 0 0 4 6 】

前記極板群は、絶縁リングをその上部および底部に配して所定のアルミニウム製ケース内に3.2gの非水電解質とともに収容した。そして、負極リードおよび正極リードを所定の箇所に接続したのち、ケースの開口部を封口板で封口し、非水電解質電池A～Sを完成した。これらの電池は、幅 $30\text{mm}$ 、高さ $48\text{mm}$ 、厚さ $5\text{mm}$ の角形であり、電池の公称容量は $600\text{mAh}$ である。

## 【 0 0 4 7 】

次に、得られた非水電解質電池の評価内容について説明する。

## 低温特性

非水電解質電池A～Sについて、 $0^\circ\text{C}$ 雰囲気下において、 $600\text{mA}$ で電池電圧が $4.2\text{V}$ になるまで充電し、このときの充電容量を調べた。結果を表1に示す。

## 【 0 0 4 8 】

## 高率放電特性

非水電解質電池 A ～ S について、6 0 0 m A で電池電圧が 4 . 2 V になるまで充電し、1 2 0 m A で電池電圧が 3 V になるまで放電した。次いで、6 0 0 m A で電池電圧が 4 . 2 V になるまで充電し、1 2 0 0 m A で電池電圧が 3 V になるまで放電した。それぞれの場合について、放電容量を求め、後者の前者に対する比（容量比）を求めた。結果を 1 0 0 分率で表 1 に示す。

## 【 0 0 4 9 】

## 容量維持率

得られた非水電解質電池 A ～ S について、6 0 0 m A で電池電圧が 4 . 2 V になるまで充電し、6 0 0 m A で電池電圧が 3 V になるまで放電する操作を 2 0 0 回繰り返した。そして、一回目の放電容量に対する 2 0 0 回目の放電容量の比を求めた。結果を 1 0 0 分率で表 1 に示す。

## 【 0 0 5 0 】

## 過充電試験（安全性試験）

得られた非水電解質電池 A ～ S について、1 2 6 0 m A で電池を充電し続け、電池の表面温度が 8 0 ℃ に達したときに充電をやめた。その後しばらく電池を放置し、電池の表面温度が 9 0 ℃ 以上に達した電池は ×、9 0 ℃ 未満の電池は ○ とした。結果を表 1 に示す。評価が ○ の電池は、安全性が高いと言える。

## 【 0 0 5 1 】

表 1 の結果から、以下のことがわかる。

非水電解質における塩濃度が 0 . 6 ～ 1 . 0 5 モル／リットルである電池のうち、粒子状変性スチレンブタジエンゴムを負極合剤に用いている実施例の電池は、いずれも安全性が高いことがわかる。一方、非水電解質における塩濃度が 1 . 1 モル／リットルである比較例の電池 A は、安全性が不十分である。また、非水電解質における塩濃度が 0 . 5 5 モル／リットルである比較例の電池 S は、低温特性、高率放電特性、容量維持率が不十分である。

## 【 0 0 5 2 】

粒子状変性スチレンブタジエンゴムを負極合剤に用いていない比較例の電池 D

～Fは、いずれも安全性、低温特性などが不充分である。また、従来から多用されているP V D Fを負極合剤の結着剤に用いた電池Fは、結着剤の配合量が他の電池より多いのにもかかわらず、極板群を作製するときに極板にひびが入るなど、極板強度が不充分であった。

## 【 0 0 5 3 】

表1は、粒子状変性スチレンブタジエンゴムの配合量は、活物質100重量部に対して0.6～1.7重量部が好適であることを示している。結着剤の配合量が0.5重量部の電池Hは、負極の作製が困難であったため、電池の評価は行えなかった。また、結着剤の配合量が1.8重量部の電池Rは、高率放電特性や容量維持率が不充分である。

## 【 0 0 5 4 】

表1は、また、増粘剤の配合量は、活物質100重量部に対して0.7～1.2重量部が好適であることを示している。増粘剤の配合量が0.7重量部の電池Qは、負極の作製が困難であったため、電池の評価は行えなかった。また、結着剤の配合量が1.3重量部の電池Kは、高率放電特性や容量維持率が不充分である。

## 【 0 0 5 5 】

表1は、さらに、粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび増粘剤の合計の配合量は、活物質100重量部に対して1.3～2.4重量部が好適であることを示している。合計の配合量が2.5重量部以上の電池OおよびRは、高率放電特性や容量維持率が不充分である。

## 【 0 0 5 6 】

## 《実施例10》

100重量部の $\text{LiCoO}_2$ に対し、結着剤として0.53重量部のBM500Bおよび増粘剤として0.27重量部のBM700Hを配合したこと以外、実施例2と同様にして正極合剤を得た。次いで、得られた正極合剤を用いて実施例2と同様の電池Tを作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

## 【 0 0 5 7 】

用いた結着剤および増粘剤について以下に説明する。

BM500B：日本ゼオン（株）製の粒子状変性アクリルゴム。そのFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、2-エチルヘキシルアクリレート単位およびアクリル酸単位のC=O伸縮振動に基づく吸収ピーク強度は、アクリロニトリル単位のC≡N伸縮振動に基づく吸収ピーク強度の約10倍である。そのスペクトルを図4に示す。

## 【0058】

測定条件、測定装置等は、図2の場合と同様である。図4中、 $2240\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリル単位のC≡N伸縮振動に基づくものであり、 $1733\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる吸収ピークが2-エチルヘキシルアクリレート単位およびアクリル酸単位のC=O伸縮振動に基づくものである。

## 【0059】

BM700H：日本ゼオン（株）製のエチレン単位およびビニルアルコール単位を含む共重合体。そのFT-IR測定で得られる透過スペクトルを図5に示す。測定条件、測定装置等は図2の場合と同様である。図5中、 $2852\text{ cm}^{-1}$ 付近および $2930\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる2種の吸収ピークは、エチレン単位に結合したビニルアルコール単位のOH基に基づくものである。

## 【0060】

表1に示すように、評価の結果、電池Tの低温特性、高率放電特性および容量維持率は、いずれも実施例1～9の電池に比べて高く、安全性も優れていた。このことから、正極の結着剤として粒子状変性アクリルゴムを用いることにより、電池の諸特性が飛躍的に向上することがわかる。

## 【0061】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高率放電特性や低温特性に優れ、かつ、安全性の高い非水電解質電池を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の非水電解質電池の一例である角形電池の横断面図である。

## 【図2】

粒子状変性スチレンブタジエンゴムのFT-IR測定で得られた吸収スペクトルの一例である。

【図3】

SBRのFT-IR測定で得られた透過スペクトルの一例である。

【図4】

粒子状変性アクリルゴムのFT-IR測定で得られた吸収スペクトルの一例である。

【図5】

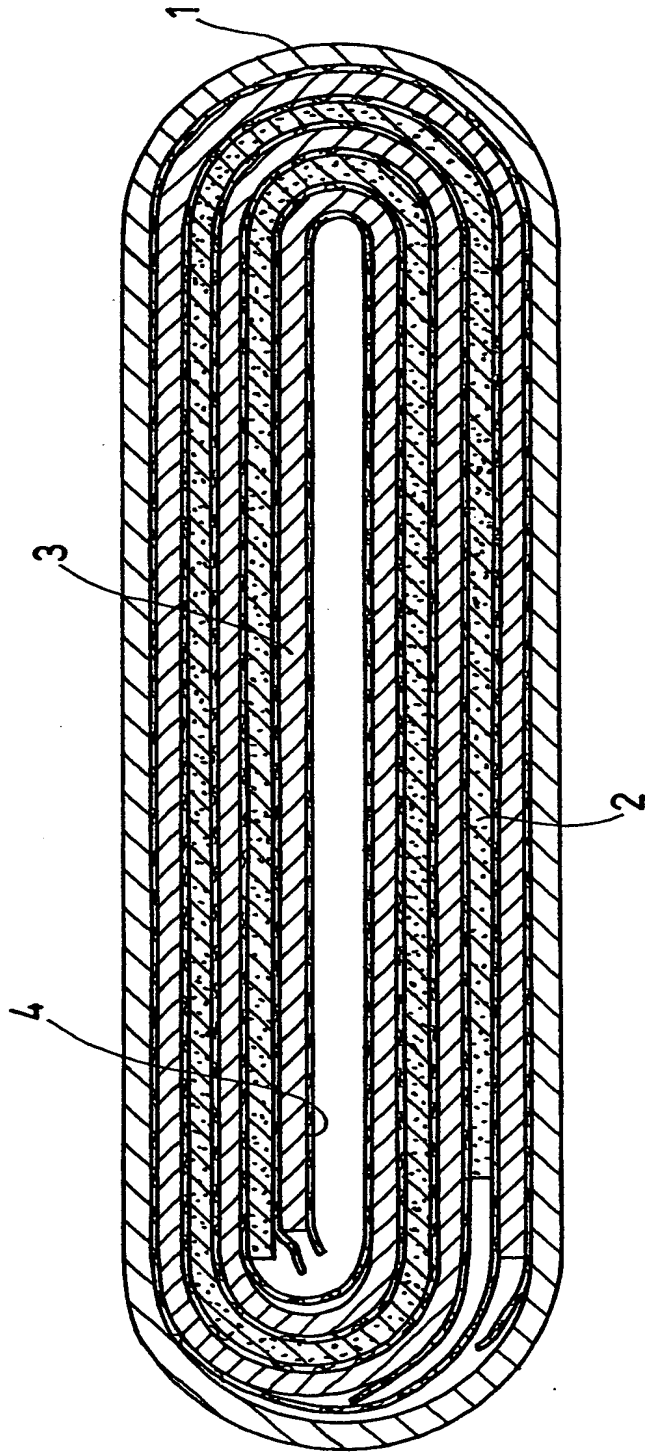
エチレン単位およびビニルアルコール単位を含む共重合体のFT-IR測定で得られた透過スペクトルの一例である。

【符号の説明】

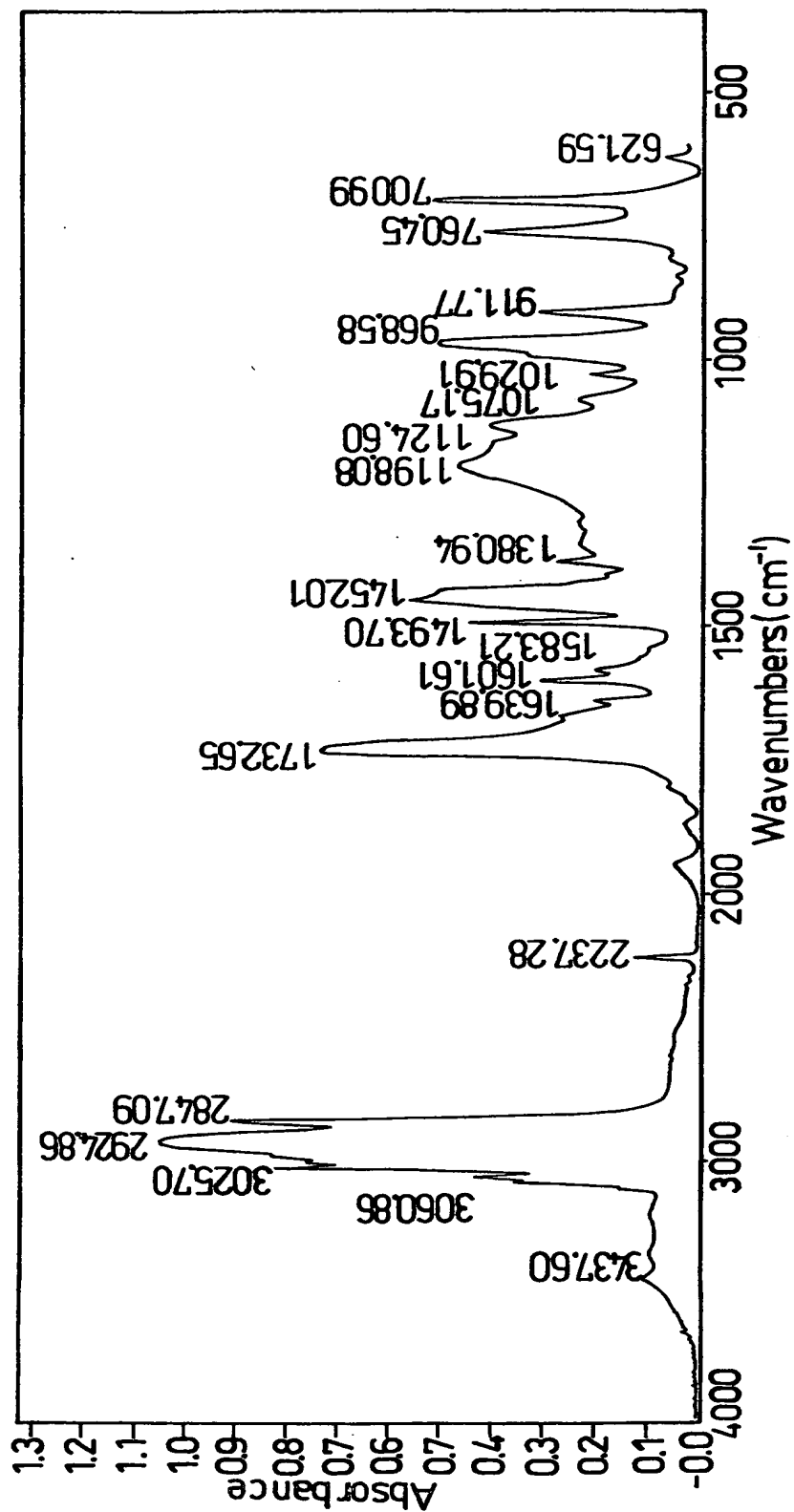
- 1 電池ケース
- 2 正極板
- 3 負極板
- 4 セパレータ

【書類名】 図面

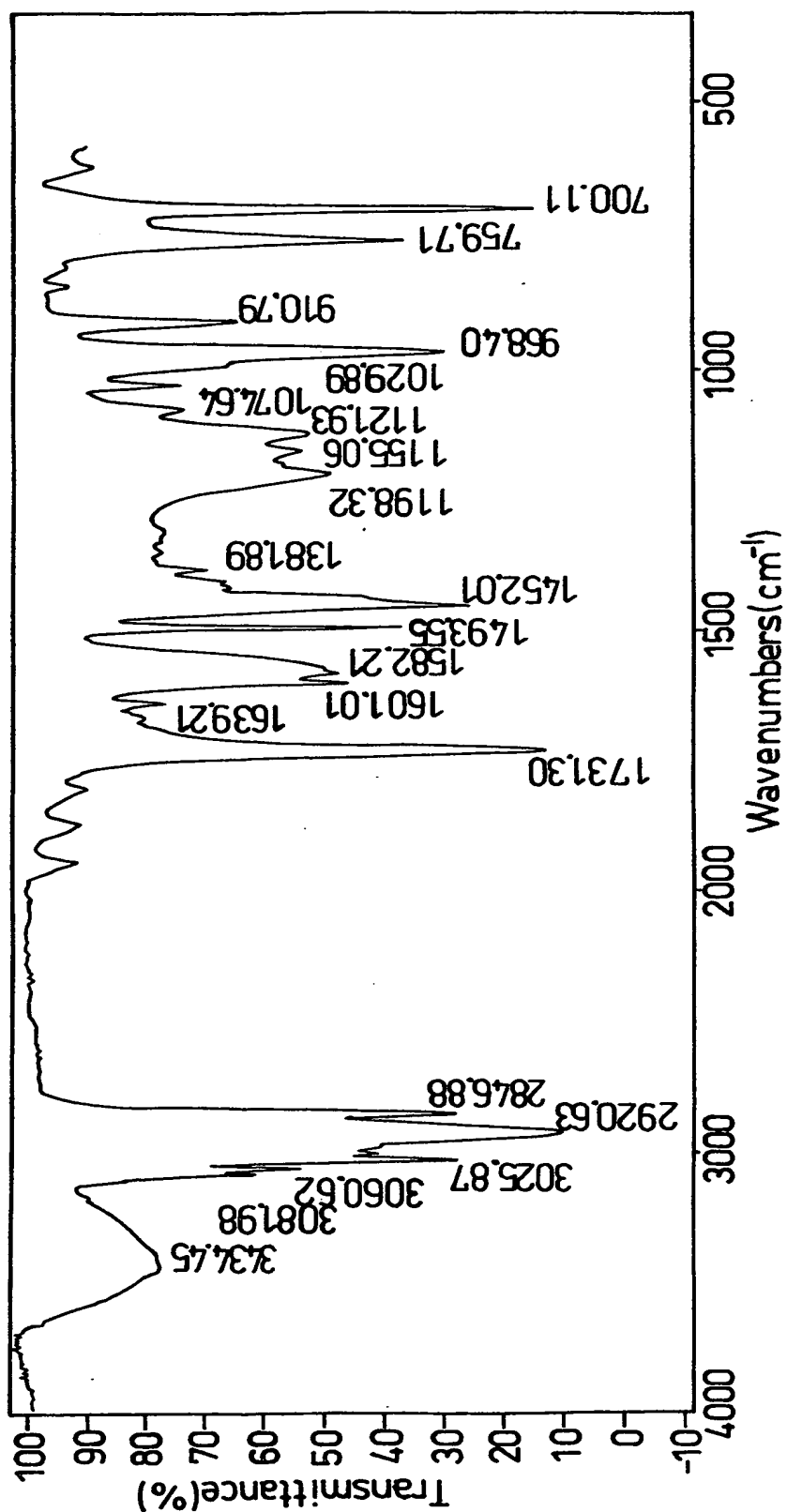
【図1】



【図 2】

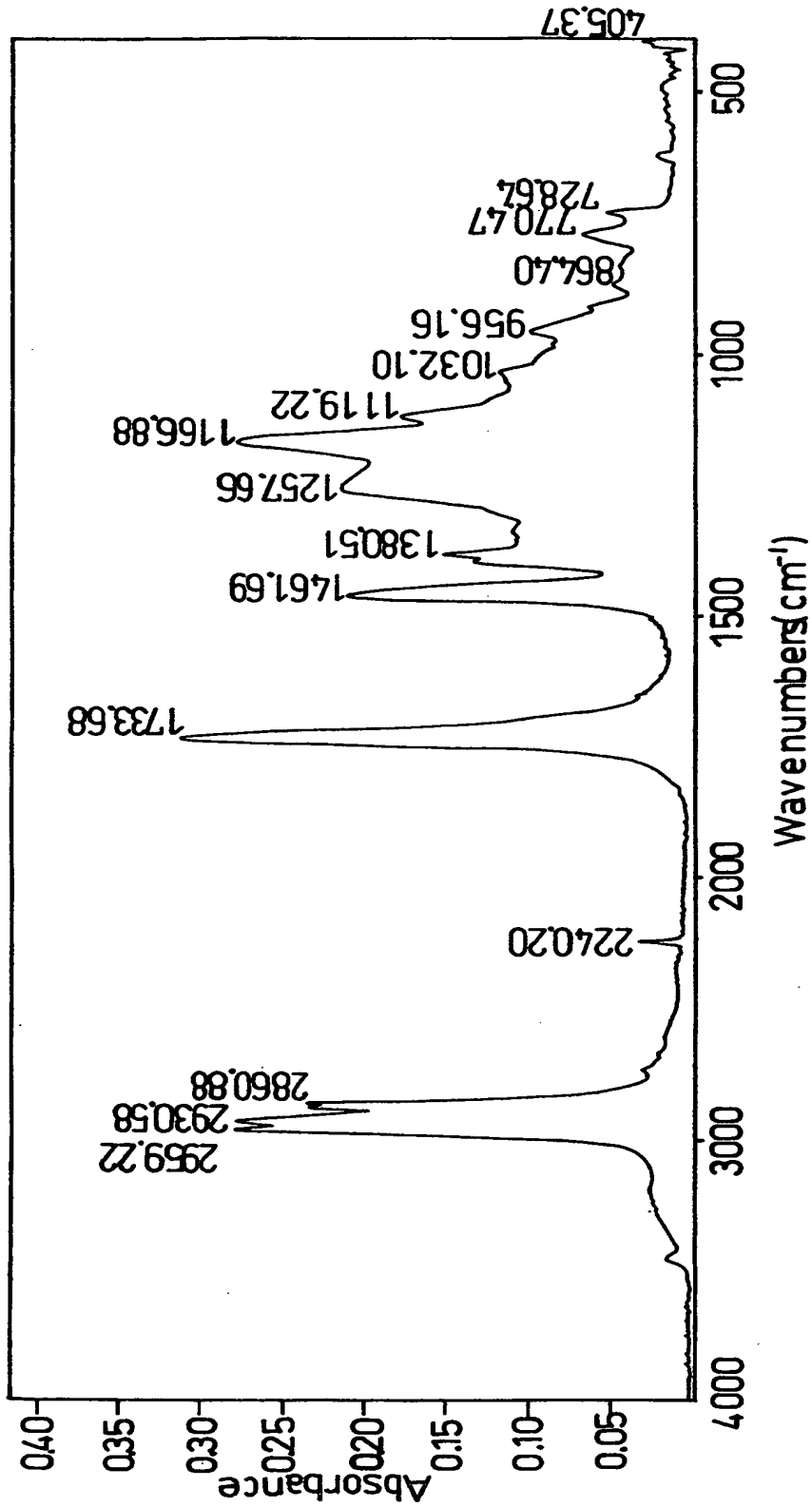


【図 3】

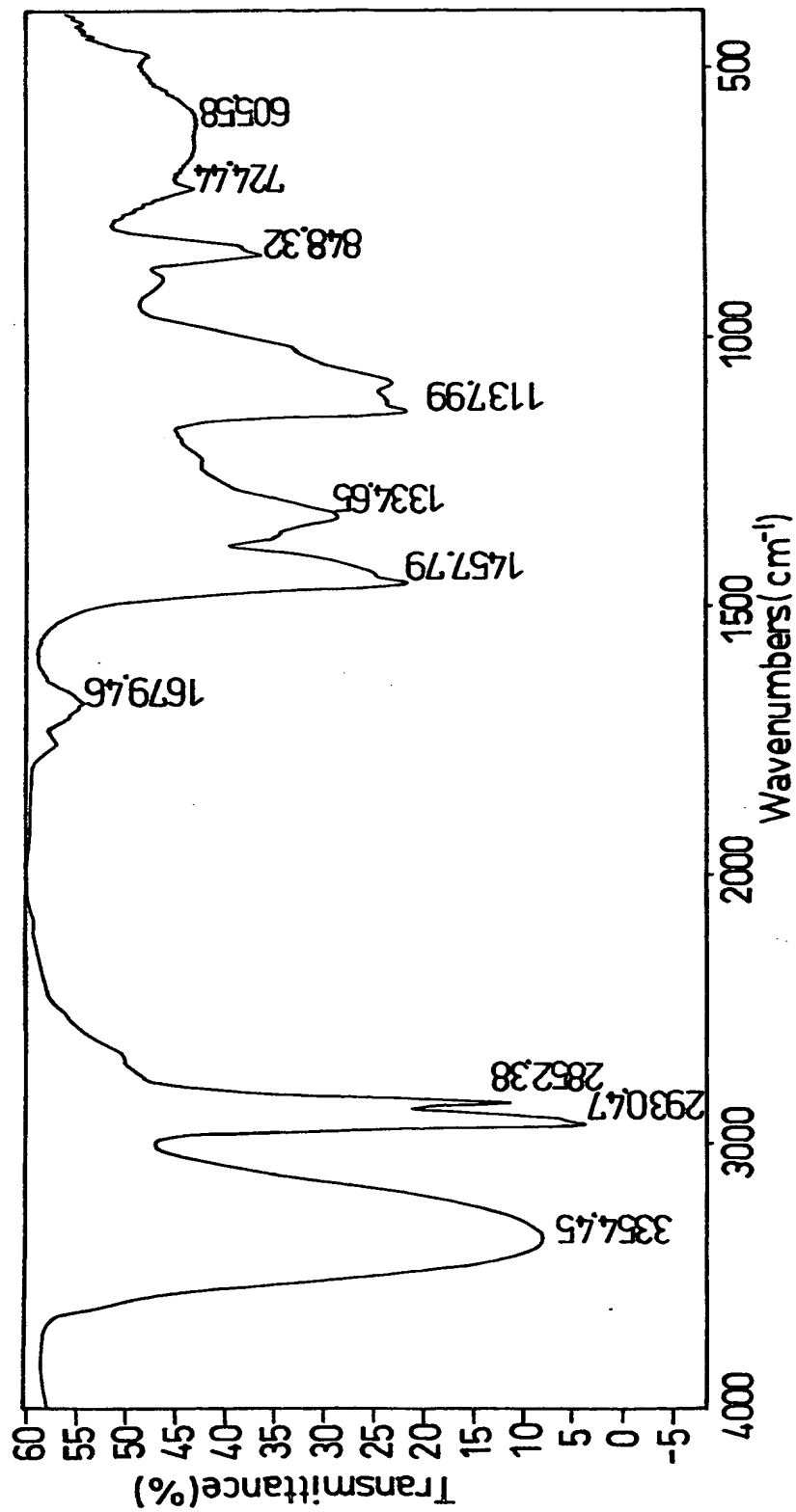




【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高率放電特性や低温特性に優れ、かつ、安全性の高い非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属酸化物からなる正極、炭素材料からなる負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータおよび非水溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を溶解した非水電解質を具備する非水電解質電池であって、前記負極が、前記炭素材料 100 重量部あたり 0.6～1.7 重量部の粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび 0.7～1.2 重量部の増粘剤を両者の合計量が 1.3～2.4 重量部になるように含有し、前記非水電解質における  $\text{LiPF}_6$  の濃度が、0.6～1.05 モル／リットルであることを特徴とする非水電解質電池。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-267626 |
| 受付番号    | 50001128018   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 第五担当上席 0094   |
| 作成日     | 平成12年 9月 5日   |

<認定情報・付加情報>

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成12年 9月 4日 |
|-------|-------------|

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日   |
| [変更理由]   | 新規登録                  |
| 住 所      | 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 |
| 氏 名      | 松下電器産業株式会社            |